

Japanese Patent Application Laid-Open No. 260949/1988

(JP-63-260949A)

What is claimed:

- 5           1. A polyacetal molding composition consisting of  
at least 90% by weight of a polyacetal resin and as a rest  
portion, a property enhancing mixture melt blended therewith,  
the mixture comprising the following components (a) to (f):
- (a) a hindered phenol as an anti-oxidant;
- 10           (b) a metal salt of a hydroxycarboxylic acid, wherein  
the metal is selected from the group consisting of  
sodium, magnesium, calcium, and potassium, and the  
hydroxycarboxylic acid is selected from the group  
consisting of hydroxystearic acid, hydroxylauric  
15           acid, hydroxypalmitic acid, and hydroxybutyric acid;  
          (c) a lubricant consisting of one or more of an alkylene  
distearamide, a long chain amide, a wax, an oil, and  
a polyether glycide;
- (d) a nitrogen-containing thermal stabilizer  
20           selected from the group consisting of an amidine  
compound and a terpolymer of caprolactam,  
hexamethylenediamine adipate, and  
hexamethylenediamine sebacate;
- (e) a nucleant selected from the group consisting  
25           of sodium hydrogen carbonate, a finely divided  
polytetrafluoroethylene powder, a talc, and a  
terpolymer of trioxane, ethylene oxide and butanediol

diglycidal ether; and

(f) as an antistatic agent, a polyethylene glycol, a fatty acid ester of an alkylene glycol, a polypropylene glycol, a polyethylene-polypropylene copolymer glycol, lauric diethanol amide, diethanol lauryl amine, or a combination thereof.

2. A molding composition according to claim 1, wherein the polyacetal resin contains about 0.4 to 15 mol% of -O-R- unit, wherein R is a divalent group containing at least two carbon atoms directly linked to each other and positioned in the chain between the two valences, and any substituent in the R is inert.

3. A molding composition according to claim 1, wherein the polyacetal resin is obtained by copolymerizing trioxane with about 2% by weight of ethylene oxide.

4. A molding composition according to claim 1, wherein the polyacetal resin is a terpolymer obtained by allowing trioxane to react with a cyclic ether and a bifunctional compound selected from the group consisting of ethylene diglycide, diglycidyl ether, a diether of 2 mols of glycide and 1 mol of formaldehyde, dioxane or trioxane, and a diether of 2 mols of glycide and 1 mol of an aliphatic diol having 2 to 8 carbon atoms.

5. A molding composition according to claim 1, wherein the amidine compound is cyanoguanidine.

6. A molding composition according to claim 5, wherein cyanoguanidine is contained in a ratio of about

0.02 to 0.05% by weight based on the total weight of the composition.

7. A molding composition according to claim 1, wherein the amidine compound is melamine.

5        8. A molding composition according to claim 7, wherein melamine is contained in a ratio of about 0.01 to 0.05% by weight, based on the total weight of the composition.

9. A molding composition according to claim 1, wherein the antistatic agent consists essentially of a  
10 mixture of a polyethylene glycol and glyceryl monostearate, and the mixture is contained in a ratio of about 0.4 to 2% by weight based on the total weight of the composition.

10. A molding composition according to claim 1, wherein the metal salt of the hydroxycarboxylic acid is  
15 calcium 12-hydroxystearate.

11. A polyacetal molding composition comprising  
    (a) a hindered phenol as an antioxidant,  
    (b) one or more of a lubricant such as an alkylene distearamide, a long chain amide, a wax, an oil,  
20 or a polyether glycide,  
    (c) a mixture comprising a metal salt of a hydroxy carboxylic acid and  
    a nitrogen-containing thermal stabilizer;  
    the metal being selected from the group  
25 consisting of sodium, magnesium, calcium and potassium; the hydroxycarboxylic acid being  
    selected from the group consisting of hydroxy

stearic acid, hydroxy lauric acid, hydroxy  
palmitic acid, and hydroxy butyric acid; and  
the nitrogen-containing thermal  
stabilizer being selected from the group  
5 consisting of an amidine compound and a  
terpolymer of caprolactam,  
hexamethylenediamine adipate, and  
hexamethylenediamine sebacate, and  
(d) an antistatic agent selected from the group  
10 consisting of a polyethylene glycol, a fatty  
acid ester of an alkylene glycol, a  
polypropylene glycol, a  
polyethylene-polypropylene copolymer glycol,  
lauric diethanol amide, diethanol lauryl amine,  
15 and a combination thereof,

wherein the metal salt of the hydroxy carboxylic acid  
is contained in a ratio of at least about 0.05% by weight  
of the composition, and the stabilizer is contained in a  
ratio of about 0.01 to 1% by weight of the composition.

20 12. A molding composition according to claim 11,  
wherein the polyacetal resin contains about 0.4 to 15 mol%  
of -O-R- unit, wherein R is a divalent group containing  
at least two carbon atoms directly linked to each other  
and positioned in the chain between the two valences, and  
25 any substituent in the R is inert.

13. A molding composition according to claim 11,  
wherein the polyacetal resin is obtained by copolymerizing

trioxane with about 2% by weight of ethylene oxide.

14. A molding composition according to claim 11,  
wherein the polyacetal resin is a terpolymer obtained by  
allowing trioxane to react with a cyclic ether and a  
5 bifunctional compound selected from the group consisting  
of ethylene diglycide, diglycidyl ether, a diether of 2  
mols of glycide and 1 mol of formaldehyde, dioxane or trioxane,  
and a diether of 2 mols of glycide and 1 mol of an aliphatic  
diol having 2 to 8 carbon atoms.

10 15. A molding composition according to claim 11,  
wherein the amidine compound is cyanoguanidine.

16. A molding composition according to claim 15,  
wherein cyanoguanidine is contained in a ratio of about  
0.02 to 0.05% by weight based on the total weight of the  
15 composition.

17. A molding composition according to claim 11,  
wherein the amidine compound is melamine.

18. A molding composition according to claim 17,  
wherein melamine is contained in a ratio of about 0.01 to  
20 0.05% by weight, based on the total weight of the composition.

19. A molding composition according to claim 11,  
wherein the antistatic agent consists essentially of a  
mixture of a polyethylene glycol and glyceryl monostearate  
and the mixture is contained in a ratio of about 0.4 to  
25 2% by weight based on the total weight of the composition.

20. A molding composition according to claim 11,  
wherein the metal salt of the hydroxycarboxylic acid is

calcium 12-hydroxystearate.

21. A polyacetal molding composition consisting of at least 90% by weight of a polyacetal resin and as a rest portion, a property enhancing mixture melt blended therewith, the mixture comprising the following components (a) to (e):

(a) a hindered phenol as an anti-oxidant;

(b) a metal salt of a hydroxycarboxylic acid, wherein the metal is selected from the group consisting of sodium, magnesium, calcium, and potassium, and the hydroxy carboxylic acid is selected from the group consisting of hydroxystearic acid, hydroxylauric acid, hydroxypalmitic acid, and hydroxybutyric acid;

(c) a lubricant consisting of one or more of an alkylene distearamide, a long chain amide, a wax, an oil, and a polyether glycide;

(d) a nitrogen-containing thermal stabilizer selected from the group consisting of an amidine compound and a terpolymer of caprolactam, hexamethylenediamine adipate, and hexamethylenediamine sebacate; and

(e) a nucleant selected from the group consisting of sodium hydrogen carbonate, a finely divided polytetrafluoroethylene powder, a talc, and a terpolymer of trioxane, ethylene oxide and butanediol diglycidalether.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-260949

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月27日

C 08 L 59/00

LMM

7019-4J

審査請求 未請求 請求項の数 21 (全9頁)

⑮ 発明の名称 ポリアセタール成形用組成物

⑯ 特 願 昭63-75828

⑰ 出 願 昭63(1988)3月29日

優先権主張 ⑱ 1987年4月3日 ⑲ 米国(US) ⑳ 034,523

⑳ 発 明 者 カビリパラヤン・エ アメリカ合衆国ニュージャージー州、ノース・ブランズウ  
ム・ナタラジヤン イツク、オーバーヒル・ドライブ3番地  
㉑ 出 願 人 ヘキスト・セラニー アメリカ合衆国ニュージャージー州、サマヴィル、ルート  
ズ・コーポレーション 202-206ノース(番地なし)  
㉒ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

改良ポリアセタール成形用組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) ポリアセタール樹脂少なくとも90重量%を含有し、残部がこの樹脂と熔融混合された下記成分(a)~(f)を含有する性能改善用混合物からなる、ポリアセタール成形用組成物。

(a) 酸化防止剤のヒンダードフェノール；

(b) ヒドロキシステアリン酸、ヒドロキシラウリン酸、ヒドロキシパルミチン酸およびヒドロキシ酸よりなる群から選ばれたヒドロキシカルボン酸の金属塩(ただし、金属はナトリウム、マグネシウム、カルシウムおよびカリウムよりなる群から選ばれる)；

(c) アルキレンジステアルアミド、長鎖アミド、ワックス、オイルおよびポリエーテルグリシドの1種もしくは2種以上からなる滑剤；

(d) アミジン化合物、ならびにカプロラクタムとヘキサメチレンジアミンアジベートとヘキサ

メチレンジアミンセバケートとのターポリマーよりなる群から選ばれた窒素含有熱安定剤；

(e) 炭酸水素ナトリウム、ポリテトラフルオロエチレン微粉末、タルク、ならびにトリオキサンとエチレンオキシドとブタンジオールジグリシジルエーテルとのターポリマーよりなる群から選ばれた核形成剤；ならびに

(f) 帯電防止剤のポリエチレングリコール、アルキレングリコールの脂肪酸エステル、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン-ポリプロピレンコポリマーグリコール、ラウリン酸ジエタノールアミド、ジエタノールラウリルアミン、もしくはこれらの混合物。

(2) 前記ポリアセタール樹脂が、約0.4~15モル%の-O-R-単位(式中、Rは互いに直接結合した少なくとも2個の炭素原子を含有する2価基であって、連鎖内にこの2原子価の間で位置し、R基に置換基が存在する場合、すべて不活性の置換基である)を含有するものである、請求項1記

載の成形用組成物。

(3) 前記ポリアセタール樹脂が、トリオキサンと約2重量%のエチレンオキシドとの共重合により得られたものである、請求項1記載の成形用組成物。

(4) 前記ポリアセタール樹脂が、トリオキサンを環式エーテル、ならびにエチレンジグリシド、ジグリシジルエーテル、グリシド2モルとホルムアルデヒド、ジオキサンもしくはトリオキサン1モルとのジエーテル、およびグリシド2モルと炭素数2～8の脂肪族ジオール1モルとのジエーテルよりなる群から選ばれた2官能性化合物と反応させることにより得られたターポリマーである、請求項1記載の成形用組成物。

(5) 前記アミジン化合物がシアノグアニジンである、請求項1記載の成形用組成物。

(6) 組成物の全重量に基づいて約0.02～0.05重量%のシアノグアニジンを含有する、請求項5記載の成形用組成物。

(7) 前記アミジン化合物がメラミンである、請求

なる群から選ばれたヒドロキシカルボン酸の金属塩（ただし、金属はナトリウム、マグネシウム、カルシウムおよびカリウムよりなる群から選ばれる）、および該組成物の約0.01～1重量%を占める量のアミジン化合物ならびにカプロラクタムとヘキサメチレンジアミンアジペートとヘキサメチレンジアミンセバケートとのターポリマーよりなる群から選ばれた窒素含有熱安定剤との混合物、ならびにポリエチレングリコール、アルキレングリコールの脂肪酸エステル、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン-ポリプロピレンコポリマーグリコール、ラウリン酸ジエタノールアミド、ジエタノールラウリルアミンおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた帯電防止剤を含有する、ポリアセタール成形用組成物。

(12) 前記ポリアセタール樹脂が、約0.4～15モル%の-O-R-単位（式中、Rは互いに直接結合した少なくとも2個の炭素原子を含有する2価基であって、連鎖内にこの2原子価の間で位置し、R基に置換基が存在する場合、すべて不活性の置

換基である）を含有するものである、請求項11記載の成形用組成物。

(8) 組成物の全重量に基づいて約0.01～0.05重量%のメラミンを含有する、請求項7記載の成形用組成物。

(9) 前記帯電防止剤が本質的にポリエチレングリコールとグリセリルモノステアレートとの混合物からなり、この混合物を組成物の全重量に基づいて約0.4～2重量%の量で含有する、請求項1記載の成形用組成物。

(10) 前記ヒドロキシカルボン酸金属塩が、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムである、請求項1記載の成形用組成物。

(11) 酸化防止剤のヒンダードフェノール、ならびにアルキレングリステアルアミド、長鎖アミド、ワックス、オイルもしくはポリエーテルグリシドのような1種もしくは2種以上の滑剤を含有するポリアセタール成形用組成物であって、さらに該組成物の少なくとも約0.05重量%を占める量でヒドロキシステアリン酸、ヒドロキシラウリン酸、ヒドロキシパルミチン酸およびヒドロキシ酪酸より

成る群から選ばれたヒドロキシカルボン酸の金属塩（ただし、金属はナトリウム、マグネシウム、カルシウムおよびカリウムよりなる群から選ばれる）、および該組成物の約0.01～1重量%を占める量のアミジン化合物ならびにカプロラクタムとヘキサメチレンジアミンアジペートとヘキサメチレンジアミンセバケートとのターポリマーよりなる群から選ばれた窒素含有熱安定剤との混合物、ならびにポリエチレングリコール、アルキレングリコールの脂肪酸エステル、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン-ポリプロピレンコポリマーグリコール、ラウリン酸ジエタノールアミド、ジエタノールラウリルアミンおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれた帯電防止剤を含有する、ポリアセタール成形用組成物。

(13) 前記ポリアセタール樹脂が、トリオキサンと約2重量%のエチレンオキシドとの共重合により得られたものである、請求項11記載の成形用組成物。

(14) 前記ポリアセタール樹脂が、トリオキサンを環式エーテル、ならびにエチレンジグリシド、ジグリシジルエーテル、グリシド2モルとホルムアルデヒド、ジオキサンもしくはトリオキサン1モルとのジエーテル、およびグリシド2モルと炭素数2～8の脂肪族ジオール1モルとのジエーテルよりなる群から選ばれた2官能性化合物と反応させることにより得られたターポリマーである、請求項11記載の成形用組成物。

(15) 前記アミジン化合物がシアノグアニジンである、請求項11記載の成形用組成物。

(16) 組成物の全重量に基づいて約0.02～0.05重量%のシアノグアニジンを含有する、請求項15記載の成形用組成物。



(17)前記アミジン化合物がメラミンである、請求項11記載の成形用組成物。

(18)組成物の全重量に基づいて約0.01~0.05重量%のメラミンを含有する、請求項17記載の成形用組成物。

(19)前記帯電防止剤が本質的にポリエチレングリコールとグリセリルモノステアレートとの混合物からなり、この混合物を組成物の全重量に基づいて約0.4~2重量%の量で含有する、請求項11記載の成形用組成物。

(20)前記ヒドロキシカルボン酸金属塩が、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムである、請求項11記載の成形用組成物。

(21)ポリアセタール樹脂少なくとも90重量%を含有し、残部がこの樹脂と溶融混合された下記成分(a)~(c)を含有する性能改善用混合物からなる、ポリアセタール成形用組成物。

(a)酸化防止剤のヒンダードフェノール；

(b)ヒドロキシステアリン酸、ヒドロキシラウリン酸、ヒドロキシパルミチン酸およびヒドロ

キシ酪酸よりなる群から選ばれたヒドロキシカルボン酸の金属塩（ただし、金属はナトリウム、マグネシウム、カルシウムおよびカリウムよりなる群から選ばれる）；

(c)アルキレンジステアリアルアミド、長鎖アミド、ワックス、オイルおよびポリエーテルグリシドの1種もしくは2種以上からなる滑剤；

(d)アミジン化合物、ならびにカプロラクタムとヘキサメチレンジアミンアジペートとヘキサメチレンジアミンセバケートとのターポリマーよりなる群から選ばれた窒素含有熱安定剤；および

(e)炭酸水素ナトリウム、ポリテトラフルオロエチレン微粉末、タルク、ならびにトリオキサンとエチレンオキシドとブタンジオールジグリシルエーテルとのターポリマーよりなる群から選ばれた核形成剤。

### 3.発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はポリアセタール樹脂を主成分とする成

形用組成物、より具体的には、色安定性、離型性および帯電防止特性に優れた安定化されたポリアセタール成形用組成物に関する。

〔従来の技術〕

アセタールポリマーを基材とする成形用組成物は以前より実用化されてきた。この成形用組成物は多様な最終用途に利用されており、例えば、自動車用途においてはバンパー部材および計器パネルの製造に、衛生器具用途においてはバルブ、シャワー器具、水洗タンク部材、水栓およびパイプ取付具などの製造に使用されており、またより一般的な用途として、ポリアセタール成形用組成物は工具・器具部品やクシ、急速沸騰電気やかん、ハンガーなどの家庭用品もしくは個人用品の製造にも利用されている。

しばしばオキシメチレンポリマーとも呼ばれるアセタールポリマーは、式： $-CH_2O-$ の反復単位を含有し、多様な方法によりホルムアルデヒドもしくはその関連化合物から、他のモノマーの共存もしくは非共存下に製造することができる。高分

子量アセタールコポリマーは、例えば、トリオキサン（ホルムアルデヒドの環式三量体）を約2重量%のエチレンオキシドと共に重合することにより製造されている。

未変性のアセタールポリマーは、これから成形品を製造する工程中もしくはその後の成形品の使用中にいくらかの熱、酸化もしくは紫外線による劣化を受ける傾向があり、その色および機械特性が悪影響を受ける。また、未変性ポリアセタール樹脂から製造した成形品は静電気を蓄積しやすく、静電気特性が重要である磁気テープリールといったある種の用途には不向きである。

これらの欠点を緩和するために、特性を改善するための各種の手段が講じられてきた。例えば、米国特許第3,313,767号および同第4,342,680号にこのような改善策が提案されている。米国特許第3,313,767号には、ポリアセタールコポリマー、熱安定剤として作用するアミジン化合物、および酸化防止剤のアルキレンビスフェノール化合物からなる成形用組成物が開示されており、米国特許

第 4,342,686号には、トリアジン、ヒンダードフェノールおよびある種の金属塩で安定化されたポリアセタール成形用組成物が開示されている。

(発明が解決しようとする課題)

この二、三十年間にこの分野では相当の進歩があったが、従来のポリアセタール樹脂は今なお、然もしくは色安定性と加工性に関して、さらに静電気特性に関して最も適切な組合わせの性質を有しているとは言えない。特に、現在利用されているポリアセタール樹脂は、成形もしくは使用中に許容できないほど多数の着色体 (color body) を形成する傾向があり、白色外観が特に好まれる一般消費者用途には不適当な黄色味を帯びた外観をしばしば呈するようになる。さらに、市販のポリアセタール樹脂は、使用中にその表面に比較的多量の静電気を蓄積することがあり、精密ギア機構部品やテープリールなどのある種の可動部品の製造には使用することができない。最後に、現在利用されているポリアセタール樹脂、特に比較的多量の安定剤を含有するものは、高水準の金型付着物を

を生ずる傾向があり、そのため生産コストが高くなる。

よって、本発明の目的は、熱および色安定性がより良好なポリアセタール樹脂組成物を提供することである。

本発明の別の目的は、色調品質を悪化させるような酸化もしくは紫外線劣化に対して非常に安定な上記樹脂組成物を提供することである。

本発明のさらに別の目的は、表面上の静電気の蓄積が小さくなるような表面特性を有している上記樹脂組成物を提供することである。

本発明のまた別の目的は、優れた耐型性能を有するポリアセタールポリマーを提供することである。

本発明の上記以外の目的および利点は、以下の本発明の詳細な説明から明らかとなろう。

(課題を解決するための手段)

ポリアセタール成形用樹脂の特性、特に色安定性および成形品の製造中に生ずる金型付着物の生成量に関する特性が、特定の組合わせの添加剤に

より著しく改善されることがここに判明した。具体的には、本発明により得られるアセタールポリマー成形用樹脂組成物は、酸化防止剤のヒンダードフェノール、ヒドロキシカルボン酸金属塩、アルキレンビスステアルアミドのような滑剤、窒素含有熱安定剤、核形成剤、および帯電防止剤からなる多成分系の特性改善剤混合物を含有する。

本発明の成形用組成物に使用するアセタールポリマーは、オキシメチレンホモポリマー、例えば、ホルムアルデヒドもしくはトリオキサンのホモポリマーでもよい。その場合、末端ヘミホルマル基は、例えば米国特許第 3,170,896号に開示のようにアシル化もしくはエーテル化により末端封鎖しておく。しかし、好ましくは、アセタールポリマーとしては、トリオキサンを少なくとも2個の隣接炭素原子を有する環式エーテル 0.1~15モル%と共重合させることにより得られたオキシメチレンコポリマーを使用する。この種のコポリマーは米国特許第 3,027,352号に記載されている。このコポリマーは、オキシメチレン ( $-OCH_2-$ ) 単

位約85~99.9モル%と、この間に散在している式： $-O-R-$  (式中、Rは互いに直接結合した少なくとも2個の炭素原子を含有する2価基であって、連鎖内にこの2原子価の間で位置し、R基に置換基が存在する場合、すべて不活性の置換基である) の単位約 0.4~15モル%とからなるものであると説明することができる。好ましいコポリマーは、例えば、トリオキサンとジオキソランもしくはエチレンオキシドとのコポリマーのように、オキシメチレン単位およびオキシエチレン単位から構成されるものである。

アセタールポリマーにはターポリマーも含まれる。このようなターポリマーは、例えば、トリオキサンおよびオキシメチレンコポリマーの製造で使用するような環式エーテルおよび/もしくは環式アセタールに、第三のモノマーとして、エチレンジグリッド、ジグリシジルエーテル、グリシド2モルとホルムアルデヒド、ジオキサンもしくはトリオキサン1モルとのジエーテル、またはグリシド2モルと炭素数2~8、有利には炭素数2

～4の脂肪族ジオールもしくは炭素数4～8の環状脂肪族ジオール1モルとのジエーテルのような2官能性化合物を反応させることにより得られる。

好適な2官能性化合物の例には、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、シクロブタン-1,3-ジオール、1,2-プロパンジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、および2,2-ジメチル-4,4-ジメチルシクロブタン-1,3-ジオールのジグリシジルエーテルがあり、ブタンジオールジグリシジルエーテル類が特に好ましい。このような2官能性化合物は、例えばモノマー合計重量に基づいて0.1～10%の範囲内の量で使用できる。このターポリマーは、当該技術分野で公知のコポリマーの製造方法と同様の方法で製造することができる。

高分子量アセタールポリマーの製造は、米国特許第2,986,506号に記載のように、酸素もしくは硫黄原子を電子供与原子とする化合物とのフッ化酸素配位化合物からなる触媒を使用して、速い反応速度かつ高収率で行うことができる。

(2-ヒドロキシエチル) グアニジン、1-シアノ-3-(2-プロモエチル) グアニジン、1-シアノ-3-(*n*-クロロフェニル) グアニジン、および1,3-ジシアノグアニジンが挙げられる。

アミン置換トリアジン類は、別の好適な種類のアミン化合物の例である。

この種の好ましい化合物は、対称(sym-)トリアジン類のアミン置換誘導体、例えば、グアナミン(2,4-ジアミノ-sym-トリアジン)、メラミン(2,4,6-トリアミノ-sym-トリアジン)、ならびに置換メラミン類である。このアミノ基は、第一、第二、第三アミンのいずれでもよく、ヒドロキシル基のような他の置換基が存在していてもよい。もちろん、アミノ基および他の置換基は不活性、すなわち副反応を誘起しないようなものでなければならぬ。この種の好適な化合物の具体例として、2,4-ジアミノ-6-フェニル-sym-トリアジン(ベンゾグアナミン)、2,4-ジアミノ-6-メチル-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ブチル-sym-トリアジン、2,4-ジ

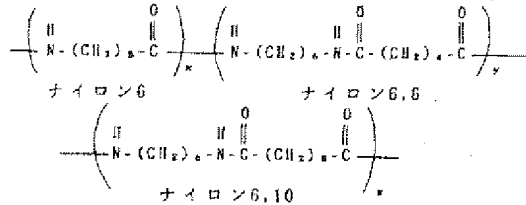
ポリマー連鎖に炭素-炭素結合を含有するオキシメチレンコポリマーを使用する場合、このポリマーを米国特許第3,318,848号に記載の溶融加水分解法もしくは米国特許第3,174,948号および同第3,219,623号に記載の溶液加水分解法により処理してポリマーを予備安定化させることが好ましい。

本発明の実施において多様な窒素含有熱安定剤を使用することができる。好適なアミン化合物、すなわち、1個の窒素原子に二重結合で、別の窒素原子に単結合で結合している炭素原子を含有する化合物としては、シアノグアニジン型の化合物、例えばシアノグアニジンそれ自体、ならびに2価の1-シアノ-3,3-グアニジン基を含有するその他の化合物、例えば、1-シアノ-3-メチルグアニジン、1-シアノ-3-エチルグアニジン、1-シアノ-3-イソプロピルグアニジン、1-シアノ-3,3-ジフェニルグアニジン、1-シアノ-3-ヒドロキシメチルグアニジン、1-シアノ-3-ドデシルグアニジン、1-シアノ-3-

アミノ-6-ベンジルオキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-ブトキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-シクロヘキシルオキシ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-クロロ-sym-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-メルカプト-sym-トリアジン、2,4-ジヒドロキシ-6-アミノ-sym-トリアジン(アンメリド)、2-ヒドロキシ-4,6-ジアミノ-sym-トリアジン(アンメリン)、N,N,N',N'-テトラシアノエチルベンゾグアナミン、2,4,6-トリアミノ-sym-トリアジン(メラミン)、フェニルメラミン、ブチルメラミン、N,N-ジエチルメラミン、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)メラミン、N,N-ジフェニルメラミン、N,N-ジアリルメラミン、N,N',N'-トリメチルメラミン、N,N',N'-トリエチルメラミン、N,N',N'-トリ(*n*-プロピル)メラミン、N,N',N'-トリ(*n*-ブチル)メラミン、N,N,N',N'-テトラメチルメラミン、トリメチロールメラミン、N,N',N'-トリフェニルメラミン、およびN,N',N'-トリメチロールメラ

ミンが挙げられる。

他の好適な窒素含有安定剤としては、例えば、カプロラクタム、ヘキサメチレンジアミンアジベートおよびヘキサメチレンジアミンセバケートの三元重合により製造されるポリアミド〔デュボン社よりエルバミド (Elvamide) なる商品名で市販されているような種類のもの〕が包含される。エルバミドは、下記成分からなるターポリマーである。



上記式中、 $x$ 、 $y$  および  $z$  は整数である。特に好適であることが判明した市販品の1例は、エルバミド F8063 である。

窒素含有安定剤の使用量は特に限定されず、使用するアセタールポリマーの種類および所望の安定性の程度に応じて変動する。

本発明で使用する好ましいヒドロキシカルボン

好適なポリエチレングリコールは分子量約3350のものであり、これは Carbowax 3350 なる商品名で市販されている。

ポリエチレングリコールは線状でも分岐鎖のものでもよく、また線状もしくは分岐鎖のポリプロピレングリコールあるいは線状もしくは分岐鎖のエチレン-プロピレンコポリマーグリコールを使用することもできる。さらに、他の好適な帯電防止剤として、ラウリン酸ジエタノールアミド〔プロタミン (Protamine) ケミカル社よりプロタケム (Protachem) L-80-M なる名称で市販〕、ならびにジエタノールラウリルアミン〔花王石油よりエレクトロストリッパー (Electrostripper) EA なる名称で市販〕が包含される。

好適な滑剤としては、アルキレンジステアルアミド、長鎖アミド、ワックス、オイル、およびポリエーテルグリシド類がある。好ましい離型滑剤は、グライコ (Glyco) ケミカル社より「アクラワックス (Acrawax) C」なる商品名で市販されているものであり、これはエチレンビスステアルアミ

酸金属塩は、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムである。他の使用可能な塩としては、ヒドロキシラウリン酸、ヒドロキシパルミチン酸、ヒドロキシ酪酸、およびヒドロキシステアリン酸のナトリウム、マグネシウム、カルシウムもしくはカリウム塩がある。

本発明で使用するのに適した酸化防止剤はヒンダードフェノール類であり、これにはビスフェノール化合物、例えば、チバ・ガイギー社より Irganox 259 なる商品名で市販されているビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)が包含される。

本発明の組成物に有用な帯電防止剤としては、ポリエチレングリコール類およびアルキレングリコールの脂肪酸エステル類〔例、グリセリルモノステアレート〕が挙げられる。ポリエチレングリコール成分は、比較的分子量の液体状のもので、または比較的高分子量の固体状のものでよい。一般に、ポリエチレングリコールの分子量は約10,000以下が好ましい。本発明で使用するのに

である。

本発明のポリアセタール成形用組成物には、核形成剤を配合することもできる。核形成剤の例は、トリオキサン97.95重量%、エチレンオキシド2重量%およびブタンジオールジグリンジルエーテル0.05重量%からなるターポリマーを0.5重量%の Irganox 259 および 0.1重量%のシアノグアエジンで安定化したものがある。他の核形成剤としては、タルク、他の微粉状ケイ酸塩、粉末状硫酸塩および炭酸塩、微粉状ポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。

一般に本発明のポリアセタール成形用組成物は、酸化防止剤のヒンダードフェノール約0.1~2重量%、ヒドロキシカルボン酸金属塩約0.01~0.3重量%、滑剤約0.05~1重量%、核形成剤約0.1~2重量%、特定の帯電防止剤約0.2~3重量%、および窒素含有安定剤化合物約0.002~2重量%を含有する。

より普通には、本発明の組成物はヒンダードフェノール約0.2~1重量%、ヒドロキシカルボン

酸金属塩約0.05～0.15重量%、滑剤約0.1～0.5重量%、核形成剤約0.3～1.8重量%、特定の帯電防止剤約0.5～2重量%、および窒素含有安定剤化合物約0.005～1.5重量%を含有する。

好ましくは、本発明の組成物は、ヒンダードフェノール約0.3～0.5重量%、ヒドロキシカルボン酸金属塩約0.1重量%、滑剤約0.2重量%、核形成剤約0.4～1.5重量%、帯電防止剤約0.8～1.4重量%、および特定の窒素含有安定剤化合物約0.01～1重量%を含有する。

本発明の成形用組成物は、成分の均質な混合物を生ずる任意の慣用の混合ないし混練操作により適宜製造することができる。好ましくは、乾式もしくは熔融ブレンド操作を使用する。例えば、上述した各種添加剤をアセタールポリマー（チップ、ペレット、粒状もしくは粉末状）と通常は室温で乾式混合し、得られた混合物を約180～230℃、好ましくは約185～205℃の範囲内の温度に加熱されている任意の慣用の種類の押出装置内で熔融ブレンドする方法を採用できる。この混練操作で

ターポリマーを得た。その後、このポリマーをフレーク状に粉砕し、得られたフレーク状アセタールポリマーをVコーン・ブレンダを使用して、Irganox 259 0.55%、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム 0.1%、Acramax C 0.2%、ならびにトリオキサン97.95重量%、エチレンオキシド2重量%およびブタンジオールジグリシジルエーテル0.05重量%からなるターポリマー0.5%と共に約5分間乾式混合した。核形成剤として使用した上記ターポリマーは0.5重量%のIrganox 259および0.1重量%のシアノグアニジンで安定化されているものであった。この混合物を次いで190℃の押出機内で熔融ブレンドした後、射出成形により色調試験用の直径2インチ(5.1cm)の円板試験片を得た。押出機としては、2.5 in (6.3 cm)の1軸もしくは2軸押出機を使用する。

#### 比較例B

Irganox 259 の添加量を0.55%ではなく0.5%とした以外は、比較例Aと同じ成分および操作を利用した。すなわち、上記ターポリマー組成物を

生成したポリアセタール成形用組成物を次いで、例えばチップング、ペレット化もしくは粉砕などにより粒状物、ペレット、チップ、フレークもしくは粉末状に機械的に細分化する。

本発明の成形用組成物は、例えば射出成形もしくは押出成形により熱可塑性状態で成形して、例えば棒、管、ギア、もしくは樹脂テープリールなどの各種の成形品を製造することができる。

以下の実施例により本発明の利点を例示する。実施例およびその他の本明細書において、%は特に指定がなければ重量%である。

#### 比較例AおよびB

##### 比較例A

フレーク状のアセタールポリマーを次のようにして調製した。まずトリオキサンを2重量%のエチレンオキシドと100℃で1～2分間共重合させてアセタールポリマーを得た。このポリマーを常法により、例えば溶液もしくは熔融加水分解により加水分解処理して、ASTM試験法 D1238により測定したメルトインデックスが27 g/10 minのアセ

合めて他成分の添加量は比較例Aと同一であった。

##### 実施例1～4

実施例1～4において、使用した材料および操作は下記の点を除いて比較例Aと同一であった。

実施例1：0.01%のシアノグアニジンを添加；

実施例2：0.02%のシアノグアニジンを添加；

実施例3：0.05%のシアノグアニジンを添加；

実施例4：0.1%のシアノグアニジンを添加。

どの場合も、最終的に得られた熔融ブレンドを押出して、比較例Aと同様に薄い円板試験片にした。

##### 実施例5～7

メラミン(2,4,6-トリアミノ-sym-トリアジン)を各種の量で添加した以外は比較例Bと同様の成分および操作を利用した。メラミンの添加量は、実施例5：0.05%、実施例6：0.02%、実施例7：0.035%であった。本実施例でも、色調試験用の円板試験片に成形した。

##### 加熱老化特性

比較例AおよびBならびに実施例1～7で調製

した円板試験片は、ほぼ直径2インチ(5.1cm)、厚さ約1/8インチ(3.2mm)の円板状で、米国ハンター社製のハンター光学センサーD25型に使用するのに適した寸法のものである。この光学センサーD25型は標準試料に対して補正されており、ハンターカラー $L$ 、 $a$ および $b$ 値を測定することができる。 $L$ 値は明るさの尺度であり、100(完全に白色)から0(黒)までの幅がある。 $a$ 値はプラス(+)の場合は赤色度を、0の場合は灰色を、マイナス(-)の場合は緑色度を表し、 $b$ 値は、プラス(+)の場合は黄色度を、0の場合は灰色を、マイナス(-)の場合は青色度を表す。本発明の組成物に関しては、ある種の消費材製品に使用するポリアセタール組成物に付随する色調に関する主要な問題は黄変である(消費材では経時後も安定な外観を維持することが望ましい)ので、ハンターカラー $b$ 値の評価が最も重要である。

比較例A、Bおよび実施例1~7で調製した各円板試験片を116℃での乾燥器で長時間加熱して、

が約15以上になると製品の外観は茶色味を帯びて見える傾向がある。上の第1表の結果からわかるように、本発明により安定化されたポリアセタール組成物は、長期間にわたる熱応力下で変色に対する耐性が向上している。同様の実験で、シアノグアニジンもしくはメラミンに代えてエルバミド(Eltamide)8063を使用した場合、使用量が全組成物の約0.5%以上、好ましくは約0.6~0.8重量%と比較的高濃度である場合には同様の好結果が得られた。

#### 〔発明の効果〕

加熱老化中の黄変に対する優れた耐性に加えて、本発明の組成物は優れた機械的性質、ならびに加工適性(潤滑性、流動性、金型付着量が少ないこと)を示す。さらに、本発明の組成物から得られた成形品は紫外線に対して非常に安定である。

さらに、帯電防止剤を添加することにより、本発明の組成物は上述した優れた加熱老化特性に悪影響を及ぼさず、静電気の蓄積に対する抵抗を改善することができ、ビデオテープリール、精密

加熱老化試験を行った。ハンターカラー $b$ 値の測定を、加熱老化前、および加熱中に定期的に試験片を取り出して実施した。結果を次の第1表に示す。

第1表 加熱老化試験結果

116℃での加熱老化後のハンターカラー $b$ 値						
例	加熱時間 (hr)					
	0	25	49	75	122	150
比較例A	2.2	4.3	—	8.0	—	21.0
実施例1	2.3	3.7	—	5.7	—	11.6
" 2	2.3	3.1	4.2	5.0	—	11.2
" 3	2.3	2.6	3.3	4.0	—	7.2
" 4	2.3	2.6	3.3	4.0	—	6.5
比較例B	2.44	4.32	8.55	—	21	—
実施例5	2.69	4.0	5.0	—	13	—
" 6	2.2	3.6	5	—	13	—
" 7	2.4	3.4	4.7	—	12	—

一般に、ハンターカラー $b$ 値が約5に近づくと、いくらかの黄変が肉眼で検出されるようになり、 $b$ 値が約10に近づくと強い黄変が認められ、 $b$ 値

が約15以上になると製品の成形に適したものとなることができる。

これに関して、1例として、下記の組成が色安定性、成形適性、および帯電防止特性のいずれに關しても優れていることが見出された。

成 分	重量%
アセタールポリマー (比較例Aと同じ)	96.91
Irganox 1010 *	0.4
Acrawax C	0.2
12-ヒドロキシステアリン酸Ca塩	0.1
ターポリマー核形成剤 (比較例Aと同じ)	1.1
メラミン	0.04
ポリエチレングリコール(M.W.=約3350)	0.9
グリセリルモノステアレート	0.35

\* テトラキス[メチレン(3,5-ジフェニル-4-ヒドロキシシナメート)]メタン(チバ・ガイギー社製品)。

すなわち、本発明のポリアセタール成形用組成物は、本発明の目的である優れた特性を備えた組成物を実現できる。

以上に本発明の各種態様を詳細に説明したが、

当業者であれば本発明の範囲内でその各種の変更  
を想到することができよう。

出願人 ヘキスト・セラニーズ・コーポレーション

代理人 弁理士 広瀬 章一